

## ⑱ 公開特許公報 (A)

昭64-13139

⑲ Int.Cl.

G 03 C	1/68
C 08 F	2/50
G 03 C	1/68
G 03 F	7/02

識別記号

3 2 1
3 3 1
1 0 2

庁内整理番号

7267-2H
2102-4J
7267-2H

⑳ 公開 昭和64年(1989)1月18日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全15頁)

㉑ 発明の名称 感光性平版印刷版

㉒ 特願 昭62-168193

㉓ 出願 昭62(1987)7月6日

㉔ 発明者 喜多 信行 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

㉕ 発明者 小池 充 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

㉖ 出願人 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地

## 明細書

1. 発明の名称 感光性平版印刷版

2. 特許請求の範囲

支持体基板上に

(1) 活性光線により光重合が可能な少なくとも1個のエチレン性不飽和基を持つ单量体

(2) 有機カチオン性色素化合物の有機銀化合物アニオン塩

(3) 線状高分子重合体

よりなる光重合性組成物を設けた感光性平版印刷版において、<sup>該</sup>線状高分子重合体が(アリル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー)共重合体から選ばれた重合体であることを特徴とする感光性平版印刷版。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、不飽和单量体と光重合開始剤と線状有機高分子重合体とを含有する光重合性組成物を用いた弱アルカリ性水溶液で現像可能な可視光感

光性平版印刷版に、関するものである。

〔従来の技術〕

従来のPS版としては、ジアゾ系感光剤を用いた平版印刷版が用いられていた。これらのPS版は可視光には感度も低かつた。

重合可能なエチレン性不飽和化合物と、光重合開始剤と適当な皮膜形成能を有する線状高分子重合体、熟重合防止剤等を混和させ感光性組成物として写真的手法により画像複製を行なう方法は現在広く知られる所である。すなわち特公昭35-1093号広報、特公昭35-14425号広報等に記載されているように、該感光性組成物は活性光線の照射により光重合を起こし不溶化することから、感光性組成物を適当な皮膜となし、所望の画像の陰画を通して活性光線の照射を行い、適当な溶媒により未露光部分のみを除去する(以下單に現像と呼ぶ。)ことにより所望の光重合画像を形成させることができる。このタイプの感光性組成物は平版印刷版の感光剤として極めて有用である。これらの重合可能なエチレン性不飽和化合物

の光重合開始剤として、ベンジル、ベンゾイシン、ベンゾイシンニチルニーテル、アシスラキノン、アクリジン、フェナジン、ベンソフェノン、2-エチルアンスラキノン等が代表的なものとして知られている。しかしながら、これらの光重合開始剤を用いた光重合組成物は、短波長の紫外線には感応するものの長波長の例えはアルゴンイオンレーザーのごとき可視光線には殆ど感應せず重合開始能力を示さないという問題点があつた。可視光に関する感光材料としても特公昭44-20189号明細書に開示されている光選元性染料と脂肪族アミンの複合系、特開昭48-84183号に記載されている環状シス-2-ジカルボニル化合物と染料の複合系、特公昭45-37377号明細書に開示されているヘキサアリールビイミダゾールとラジカル発生剤及び染料の系、特開昭47-2528号、特開昭54-15522号明細書に開示されているヘキサアリールビイミダゾールとP-ジアルキルアミノベンジリデンケトンの系、特開昭54-151024号明細書に開示されて

いることを見いだし、本発明に到達したものである。すなわち、

支持体基板上に、

(1) 活性光線により光重合が可能な少なくとも1個のエチレン性不飽和基を持つ単量体

(2) 有機カチオン性色素化合物の有機閉環化合物アニオン塩

(3) 線状高分子重合体

よりなる光重合性組成物を設けた感光性平版印刷版において、側線状高分子重合体が(アリル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー)共重合体から選ばれた重合体であることを特徴とする感光性平版印刷版である。

本発明に使用するエチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物とは、その化学構造中に少なくとも1個のエチレン性不飽和結合を有する化合物である。例えはモノマー、齐聚物、すなわち単量体、2量体およびオリゴマー、又はこれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学

いる置換トリアルキンとメロシアニン色素の系などが提案されている。近年、レーザーを用いて画像を形成する方法が検討され、レーザー直接製版、レーザー・アクシミリ等が既に実用の段階にあり、これらに対応する高感度な感光性平版材料が開発されているところであるが、しかしまだ十分な感度を有しているとは言えない。

[本発明が解決しようとする問題点]

本発明は、上記の問題点を解決するために成されたものであり、400nm以上可視光線、特にアルゴンレーザーの出力に対応する450nm付近の光に対しても感度が高く、かつ弱アルカリ性水溶液で現像可能な感光性平版印刷版を提供することである。

[問題を解決するための手段]

本発明者は、上記目的を達成すべく誠意研究を重ねていたが、特定の線状高分子重合体と光重合開始剤として有機過酸化物とヨード換クマリンを組合せにてて、400nm以上可視光線に対しても高感度でかつ弱アルカリ性水溶液での現像性

的形態をもつものである。モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸およびその塩、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸脂肪族多価アミン化合物とのアミド等があげられる。

不飽和カルボン酸のモノマーの具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコ酸、トコノ酸、イソクロトン酸、コレイン酸などがある。

不飽和カルボン酸の塩としては、前述の酸のトリウム塩およびカリウム塩などがある。

脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、オオベンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エ

一テル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、1,4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ(アクリイロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリ

クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネット、テトラメチレングリコールジクロトネット、ペンタエリスリトールジイソクロトネット、ソルビトールテトライソクロトネット等がある。

イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネット、ペンタエリスリトールジイソクロトネット、ソルビトールテトライソクロトネット等がある。

マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

さらに、前述のエステルモノマーの混合物もあげることができる。

また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビスーアクリルアミド、メチレンビスマタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビスマタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-

メタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス-[ $\alpha$ -(ヨーメタクリルオキシ)エトキシ]ジメチルメタン、ビス-[ $\alpha$ -(アクリルオキシエトキシ)エニル]ジメチルメタン等がある。

イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1,3-ブタンジオールジイタコネート、1,4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテライタコネート等がある。

メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスマクリルアミド、キシリレンビスマタクリルアミド等がある。

その他の例としては、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子によく以上のイソシアネット基を有するポリイソシアネット化合物に、下記の一式(A)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加せしめた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等があげられる。



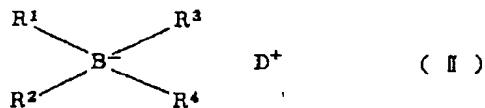
(ただし、RおよびR'はHあるいはCH<sub>3</sub>を示す。)

また、特開昭51-371193号に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-4311号、特公昭52-30490号各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタク

リレートをあげることができる。さらに日本接着協会誌 Vol. 20、No. 7、300~308ページに光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。なお、これらの使用量は、全成分に対して $\frac{1}{2} \sim \frac{70}{50}$ 重量%（以下 $\frac{1}{2}$ と略称する。）好ましくは、 $\frac{20}{20} \sim \frac{50}{50}$ である。

に使用される  
次に本発明の光重合性組成物において著しい特徴をなす光重合開始剤について説明する。

本発明で有効に用いることのできる有機カチオン性色素の有機酮素化合物アニオン塩は下記一般式(Ⅱ)で表せる。



ここで、 $D^+$ はカチオン性色素を； $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は同じでも異なるついていてもよく、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルカリール基、アルケニル基、アルキニル基、アリサイクリック基、複素環基、アリル基およびこれら

の誘導体から選ばれる基であり； $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ はその2個以上の基が結合している環状構造であつてもよい。

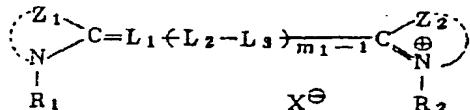
本発明では有機カチオン性色素として例えば、カチオン性のメチン色素好ましくはポリメチン色素、シアニン色素、アゾメチン色素更に好ましくはシアニン、カルボシアニン、ヘミシアニン；カルボニウム色素好ましくはトリアリールメタン色素、キサンテン色素、アクリシン色素更に好ましくはローダミン；キノンイミン色素好ましくはアジン色素、オキサジン色素、チアジン色素；キノリン色素；チアゾール色素等から選ばれた色素をノ種もしくは組み合わせて用いることができる。

本発明では市販品もしくは業界で公知の上述の有機カチオン性色素を用いることができる。これらの色素の例としては、例えば、有機化学協会編の染料便覧の塩基性染料の項やティー・エッセ・ジームス著「写真過程の理論」マクミラン出版社（T.H.James著「The Theory of the Photographic Process」Macmillan

Publishing Co., Inc）/ 1977年の194~290頁や「機能性色素の化学、CMC出版社の1~32頁や189~206頁や401~413頁や特開昭59-189340号等を参考にすることができる。

上記の色素の中で本発明にとくに有用な色素はシアニン色素とキサンテン色素である。本発明に有用なシアニン色素の具体例として、次の一般式(Ⅲ)で表わされる色素があげられる。

一般式(Ⅲ)



式中 $Z_1$ 、 $Z_2$ はシアニン色素に通常用いられるヘテロ環核、特にチアゾール核、チアゾリン核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、オキサゾール核、オキサゾリン核、ベンゾオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、テトラゾール核、ピリジン核、キノリン核、イミダゾリン核、イミ

ダゾール核、ベンゾイミダゾール核、ナフトイミダゾール核、セレナゾリン核、セレナゾール核、ベンゾセレナゾール核、ナフトセレナゾール核又はイントレニン核などを完成するに必要な原子群を表わす。これらの核は、メチル基などの低級アルキル基、ハロゲン原子、フェニル基、ヒドロキシル基、炭素数1~4のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルフアモイル基、アルキルカルバモイル基、アセチル基、アセトキシ基、シアノ基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、ニトロ基などによつて置換されていてもよい。

$L_1$ 、 $L_2$ または $L_3$ はメチン基、置換メチン基を表わす。置換メチン基としては、メチル基、ニチル基、等の低級アルキル基、フェニル基、置換フェニル基、メトキシ基、エトキシ基、フニネル基等のアラルキル基等によつて置換されたメチン基などがある。

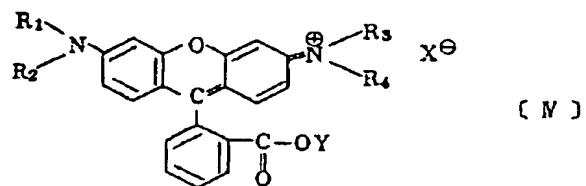
$L_1$ と $R_1$ 、 $L_2$ と $R_2$ 及び $m=3$ の時は $L_2$ と $L_2$ でアルキレン架橋しまたは6員環を形成

してよい。

$R_1$  と  $R_2$  は低級アルキル基、(より好ましくは炭素数が1～8のアルキル基)、カルボキシ基、スルホ基、ヒドロキシ基、ハログン原子、炭素数が1～6のアルコキシ基、フェニル基、置換フェニル基等の置換を有したアルキル基(好ましくはアルキレン部分がC<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>である)。例えば、 $\alpha$ -スルホニチル、 $\alpha$ -スルホプロピル、 $\alpha$ -スルホブチル、 $\alpha$ -スルホブチル、 $\alpha$ -[ $\beta$ -( $\beta$ -スルホプロポキシ)エトキシ]エチル、 $\alpha$ -ヒドロキシスルホプロピル、 $\alpha$ -クロロスルホプロピル、 $\alpha$ -メトキシニチル、 $\alpha$ -ヒドロキシニチル、カルボキシメチル、 $\alpha$ -カルボキシエチル、 $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ , $\delta$ -テトラフルオロプロピル、 $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ -トリフルオロエチル、アリル( $\alpha$ allyl)基やその他の通常シアニン色素のN-置換基に用いられてゐる置換アルキル基を表わす。 $m_1$  は1、2または3を表わす。 $X_1^\ominus$  は記載構造式〔I〕の硝素化合物アニオンを表わす。

本発明に有用なキサンテン色素の具体例として

は、例えば次の一般式(N)で表わされる色素があげられる。

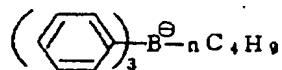
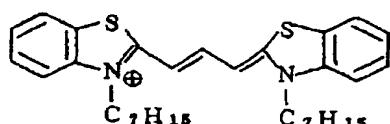


$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  はおのおの独立に水素原子、炭素数1～6のアルキル基またはアリール基を表わし、 $X$  は前記構造式(I)の硝素化合物アニオンを表わし、 $Y$  はアルキル基又はアリール基又は水素原子またはアルカリ金属を表わす。

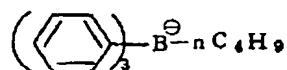
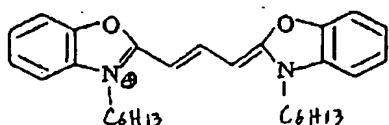
本発明で用いることのできる好ましい有機カチオン性色素化合物の有機硝素化合物アニオン塩の例を以下に挙げる。ただし、本発明の効果は以下の化合物に限定されるものではない。

化合物名

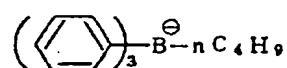
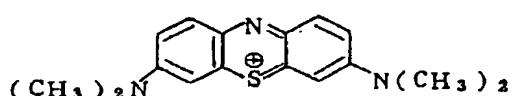
構造

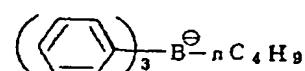
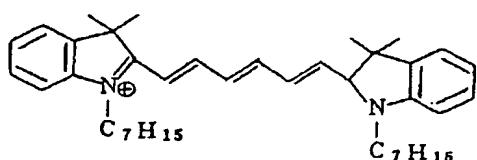
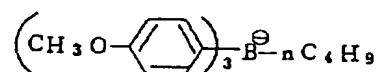
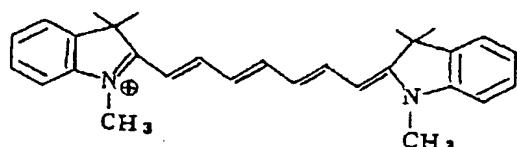
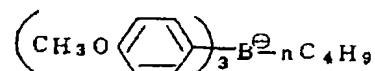
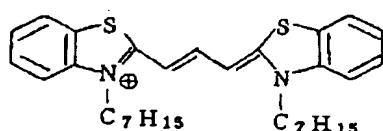
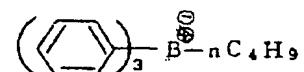
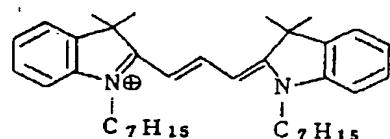
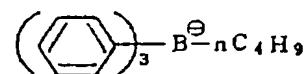
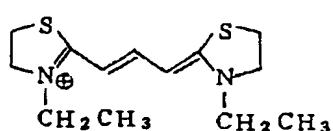
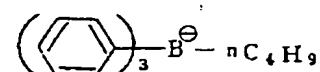
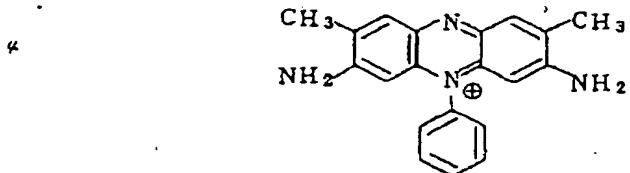


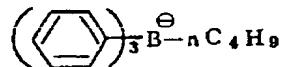
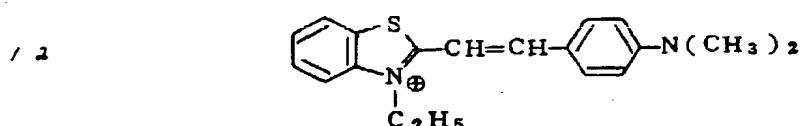
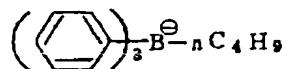
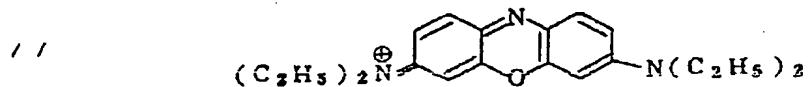
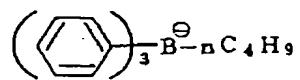
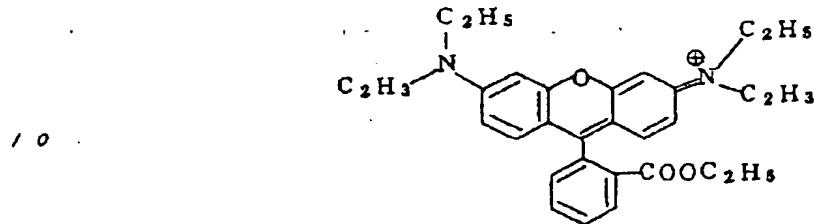
2



3







更に本発明の組成物では、必要により種々のラジカル発生剤を併用することができる。ラジカル発生剤としてはS-トリアジンのトリハロメチル化合物、ヘキサアリールビイミダゾール誘導体、芳香族オニウム塩、芳香族ハロニウム塩などがあげられる。

本発明の組成物中のこれらの光重合開始剤系の含有濃度は通常わずかなものである。また、不適当に多い場合には有効光線の遮断等好ましくない結果を生じる。本発明における光重合開始剤系の量は、光重合可能なエチレン性不飽和化合物と必要に応じて添加される線状有機高分子重合体との合計に対して0.01%から6.0%の範囲で使用するのが好ましい。より好ましくは、1%から3%で良好な結果を得る。

また、本発明の光重合性組成物では、必要により種々の有機アミン化合物を併用することができる。更に光重合開始能を増大せしめることができる。これらの有機アミン化合物としては、例えば、トリエタノールアミン、ジメチルアミン、ジエタ

ノールアニリン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、ミヒラーズケトン等があげられる。有機アミン化合物の添加量は、全光重合開始剤量の0.01%～2.0%程度が好ましい。

更に本発明で用いる光重合開始剤に必要に応じてN-フェニルグリシン、2-メルカプトベンゾチアゾール、N,N-ジアルキル安息香酸アルキルエステル等の水素供与性化合物を加えることによつて更に光重合開始能力を高めることができる。

本発明に使用できる線状有機高分子重合体としての(アリル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー)共重合体としては特開昭59-466443、特開昭62-62533号明細書に示されているような共重合体をあげることができる。共重合体成分であるアリル(メタ)アクリレート、単位は20～80モル%が好ましく更に好ましくは、50～80モル%である。20モル%以下では印刷性能上の耐刷性が劣り好ましくない。

(X9)074411V  
共重合体成分の組合せ量は組合せ量は10～200、

好ましくは20～150の範囲である。酸価10以下ではアルカリ水溶解性が劣り好ましくない。また酸価200以上では硬化した感光層のアルカリ水に対する溶解性が大で好ましくない。

共重合体成分のその他の付加重合性ビニルモノマーとしては具体的には、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ブチレンクリコールモノ(メタ)アクリレート、ヘキサメチレンクリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレンクリコール(メタ)アクリレート、ポリアロビレンクリコールモノ(メタ)アクリレート、N-ヒドロキシフェニル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル、シアノエチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート等をあげることが出来る。好ましくは、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリルである。これらの単位は0～30%が好ましく、更に好ましくは、0～10モル%である。

第一セリウム塩等があげられる。熱重合防止剤の添加量は、全組成量の重量に対して約0.01%～約5%が好ましい。また必要に応じて、酸素、ベンゼン、ベヘン酸アミド等による重合阻害を防止するために高級脂肪酸誘導体等を添加して表面に浮かせてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成量の約0.5%～約1.0%が好ましい。さらに、感光層の着色を目的として染料もしくは顔料を添加してもよい。染料および顔料の添加量は全組成量の約0.5%～約5%が好ましい。加えて、硬化皮膜の物性を改良するために無機充填剤や、その他の公知の添加剤を加えてもよい。

上記本発明の光重合性組成物は、塗布する際には種々の有機溶剤に溶かして使用に供される。ここで使用する溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレンクリコールモノメチルエーテル、エチレンクリコールモノエチルエーテル、エチレンクリコールジメチルエーテル、プロピレンクリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレンクリコールモノエチルエーテルアセテート、ヨーメトキシプロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アーブチロラクトンなどがある。これらの溶媒は、単独あるいは混合して使用することができる。そして、塗布溶液中の固体分の濃度は、2～50重量%が適当である。

これらの液状有機高分子重合体は全組成中に任意量を混和させることができる。しかしタリの重量%を超える場合は形成される画像強度等の点で好ましい結果を与えない。好ましくは30～50%である。また共重合可能なエチレン性不飽和化合物と液状有機高分子重合体は、直達地で0.5～5%の範囲とするのが好ましい。好ましい濃度はメタセチル基である。

また、本発明においては以上の基本成分の他に感光性組成物の製造中あるいは保存中において重合可能なエチレン性不飽和化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合防止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合防止剤としてはハイドロキノン、P-メトキシフェノール、ジイードチル-P-クレゾール、ピロガロール、1-ブチルカテコール、ベンズキノン、4,4'-二オビス(2-メチル-6-1-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-1-ブチルフェノール)、2-メルカプトベンゾイミダゾール、N-ニトロソフエニルヒドロキシアミ

モノエチルエーテル、プロピレンクリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサン、ジアセトンアルコール、エチレンクリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレンクリコールエーテルアセテート、エチレンクリコールモノイソプロピルエーテル、エチレンクリコールモノブチルエーテルアセテート、2-メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレンクリコールモノメチルエーテル、ジエチレンクリコールジメチルエーテル、ジエチレンクリコールジエチルエーテル、プロピレンクリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレンクリコールモノエチルエーテルアセテート、ヨーメトキシプロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アーブチロラクトンなどがある。これらの溶媒は、単独あるいは混合して使用することができる。そして、塗布溶液中の固体分の濃度は、2～50重量%が適当である。

その被覆量は乾燥後の重量で約0.1g/m<sup>2</sup>～約1.0g/m<sup>2</sup>の範囲が適当である。より好ましくは0.5～0.8g/m<sup>2</sup>である。

支持体としては、寸度的に安定な板状物が用いられる。該寸度的に安定な板状物としては、紙、プラスチック（例えはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなど）がラミネートされた紙、また、例えはアルミニウム（アルミニウム合金も含む。）、亜鉛、銅などのような金属の板、さらに、例えは二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、ブロピオン酸セルロース、醋酸セルロース、酢酸硫酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタールなどのようなプラスチックのフィルム、上記の如き金属がラミネートもしくは蒸着された紙もしくはプラスチックフィルムなどがあげられる。これらの支持体のうち、アルミニウム板は寸度的に著しく安定であり、しかも安価であるので特に好ましい。更に特公昭48-1832

また、米国特許第3,658,662号広報に記載されているようなシリケート塗着も有効である。

更に、特公昭46-27481号広報、特開昭52-58602号広報、特開昭52-30503号広報に開示されているような電解グレインを施した支持体と、上記陽極酸化処理及び珪酸ソーダ処理を組合せた表面処理も有用である。

また、特開昭56-28893号広報に開示されているような機械的粗面化、化学エッヂ、電解グレイン、陽極酸化処理さらに珪酸ソーダ処理を順に行つたものも好適である。

更に、これらの処理を行つた後に、水溶性の樹脂、たとえはポリビニルオクタノン酸、スルホン酸基を側鎖に有する重合体および共重合体、ポリアクリル酸、水溶性金属塩（例えは銅酸亜鉛）もしくは、黄色染料、アミン塩等を下塗りしたものも好適である。

これらの親水化処理は、支持体の表面を親水性とするために施される以外に、その上に設けられ

フ号広報に記載されているようなポリエチレンテレフタートフィルム上にアルミニウムシートが結合された複合体シートも好ましい。

また金属、特にアルミニウムの表面を有する支持体の場合には、砂目立て処理、珪酸ソーダ、沸騰ジルコニウム酸カリウム、磷酸塩等の水溶液への浸漬処理、あるいは陽極酸化処理などの表面処理がなされていることが好ましい。

さらに、砂目立てしたのちに珪酸ナトリウム水溶液に浸漬処理されたアルミニウム板が好ましく使用できる。特公昭47-1125号広報に記載されているようにアルミニウム板を陽極酸化処理したのちに、アルカリ金属硅酸塩の水溶液に浸漬処理したものが好適に使用される。上記陽極酸化処理は、例えは、磷酸、クロム酸、硫酸、硼酸等の無機酸、若しくは硫酸、スルファミン酸等の有機酸またはこれらの塩の水溶液又は非水溶液の単独又は二種以上を組み合わせた電解液中でアルミニウム板を陽極として電流を流すことにより実施される。

る光重合性組成物の有害な反応を防ぐため、かつ感光層の密着性の向上等のために施されるものである。

支持体上に設けられた光重合性組成物の層の上には、空気中の酸素による重合禁止作用を防止するため、例えはポリビニルアルコール、酸性セルロース類などのような酸素遮断性に優れたポリマーとなる保護層を設けてよい。この様な保護層の塗布方法については、例えは米国特許第3,458,311号、特公昭55-4972号広報に詳しく記載されている。

また本発明の光重合性組成物は通常の光重合反応に使用できる。さらに、印刷版、プリント基板等作成の際のフォトレジスト等多方面に適用することが可能である。特に本発明の光重合性組成物の特徴である高感度性と可視光領域までの幅広い分光感度特性により、A.I.+UV+Visibleの可視光用の曝光材料に適用すると良好な効果が得られる。

本発明の光重合性組成物を用いた印刷版を露光

し、現像液で感光層の未露光部を除去し、画像を得る。これらの光重合性組成物を平版印刷版として使用する際の好ましい現像液としては、特公昭57-24247号広報に記載されているような現像液があげられ、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、メタケイ酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、アンモニア水などのような無機アルカリ剤やモノエタノールアミン又はジエタノールアミンなどのような有機アルカリ剤の水溶液が適当である。該アルカリ溶液の濃度が0.1~1.0重量%、好ましくは0.5~5重量%になるように添加される。

また、該アルカリ性水溶液には、必要に応じ界面活性剤やベンジルアルコール、2-フエノキシエタノール、2-ブトキシエタノールのような有機溶媒を少量含むことができる。例えば、米国特許第3,373,171号および同第3,615,

ラシと400メッシュのパミストンの水懸濁液とを用いその表面を砂目立てした後、よく水で洗浄した。10%水酸化ナトリウムにて0°Cで60秒間浸漬してエッティングした後、流水で水洗後20%硝酸で中和洗浄し、次いで水洗した。これをV<sub>A</sub>=1.2Vの条件下で正弦波の交番波形電流を用いて1%硝酸水溶液中に160クローン/dm<sup>2</sup>の陽極時電気量で電解粗面化処理を行つた。その表面粗さを測定したところ、0.6μ(R<sub>a</sub>表示)であつた。ひきつづいて30%の硫酸水溶液中に浸漬し50°Cで2分間デスマットした後、20%硫酸水溶液中、電流密度2A/dm<sup>2</sup>において厚さが0.79/m<sup>2</sup>となるように2分間陽極酸化処理した。

このように処理されたアルミニウム板上に、下記組成の感光層を乾燥塗布重量が1.5g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、80°C/2分間乾燥させ感光層を形成させた。

トリメチロールプロパントリ  
(アクリロイルオキシプロ

480号公報に記載されているものを挙げることができる。

更に、特開昭50-26601号、同58-5  
4341号、特公昭55-39464号、同56-  
42860号の各公報に記載されている現像液も優れている。

#### (発明の効果)

（感光性を保持する）  
本発明の光重合性組成物は紫外光から可視光の幅広い領域の活性光線に対して高感度を有する。したがつて光源としては超高圧、高圧、中圧、低圧の各水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、可視及び紫外の各種レーザーランプ、螢光灯、タンクステン灯、及び太陽光等が使用できる。また型版時の塗アルカリ水による現像性にも優れ、印刷適性に優れた感光性平版を提供できる。

以下実施例をもつて本発明を説明するが本発明はこれに限定されるものではない。

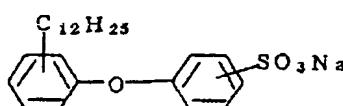
#### 実施例1~2

厚さ0.30mmのアルミニウム板をナイロンブ

ビル)エーテル	2.0g
アリルメタアクリレート	
/メタクリル酸共重合体	
(共重合モル比80/20)	2.0g
開始剤	X g
銅フタロシアニン顔料	0.2g
フツ素系ノニオン界面活性剤	0.03g
〔3M社製、フルオラット FC-430(商品名)〕	
メチルエチルケトン	20g
プロピレングリコールモノ	
メチルエーテルアセテート	20g
この感光性層上にポリビニルアルコール(ケン化度約0.89モル%、重合度1000)の 3重量%の水溶液を乾燥塗布重量が2.9/g <sup>2</sup> と なるように塗布し、100°C/2分間乾燥させ た。	
可視光での感光性試験は、可視光を用いた。可 視光はタンクステンランプを光源としKenko optical filter SC40を通して得た。感	

度測定には富士 P S ステップガイド(富士写真フィルム株式会社製、初段の透過光学濃度が0.0より順次0.15増えていき15段まであるステッププレット)を使用して行つた。感材裏面部での照度が200 LUXで120秒露光した時のPSステップガイドのクリア一段数で示した。

現像には、下記の現像液に25°C、1分間浸漬して行つた。

1Kケイ酸カリウム	3.0g
水酸化カリウム	1.5g
	3.9
水	1000g

光重合開始剤の組み合わせを変えた時の感度の結果を表1に示す。

実施例/ 化合物名	SCフィルター光でクリア一段数(段)	実施例/ 化合物名	SCフィルター光でクリア一段数(段)	実施例/ 化合物名	SCフィルター光でクリア一段数(段)
・ 2 化合物名	0.19	・ 2 化合物名	0.19	・ 2 化合物名	0.19
3' , 3' -カルボニルビス(フージエチルアミノ)クマリン	2.0	3' , 3' -カルボニルビス(フージエチルアミノ)クマリン	2.0	化合物名の構造アニオンを10倍に変更した化合物	0.19
・ 2	面倒できな	・ 2	面倒できな	・ 2	面倒できな

なお、実施例1、2のサンプルを印刷機ハイデルベルグKOR-Dで印刷した所いずれも5万枚以上の印刷物が得られたが比較例1のサンプルでは1万枚の印刷しかできなかつた。

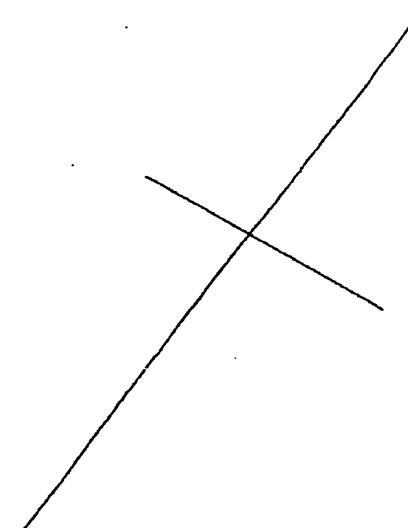
#### 実施例3、4、5

実施例1における基板上に下記組成の感光層を同様の方法で形成させた。

ペンタエリスリトールテトラ	
アクリレート	2.0g
ペインダー	2.0g
開始剤 化合物名	0.1g
銅フタロシアニン顔料	0.2g
フッ素系ノニオン界面活性剤	0.03g
[3M社製、フルオランド FC-430(商品名)]	
メチルエチルケトン	2.0g
プロピレングリコールモノ	
メチルエーテルアセテート	2.0g

この感光層上に同様にポリビニルアルコールの層を形成させた。

可視光における感光度試験および、現像時の現像性、耐刷性について評価した。



## 表 2

	バインダー	S C 40 フィルター光で のクリアーディスク(枚)	現像性	耐刷力
実施例 3	アリルメタアクリレート/メタアクリル酸共重合体 (共重合モル比 80/20)	7.8	○	5万枚以上
・ 4	アリルメタアクリレート/ベンジルメタアクリレー ト/メタアクリル酸共重合体 (共重合モル比 60/20/20)	7.6	○	5万枚
・ 5	アリルメタアクリレート/ヒドロキシエチルメタア クリレート/メタアクリル酸共重合体 (共重合モル比 60/20/20)	7.8	○	5万枚
比較例 3	メチルメタアクリレート/メタアクリル酸共重合体 (共重合モル比 80/20)	4.0	○	2万枚

比較例 4	ポリビニルピロリドン	6.0	X	1000枚
・ 5	ベンジルメタアクリレート/メタアクリル酸共重合体(共重合モル比 70/30)	5.0	○	3万枚

以上のように、実施例 3、4、5 は比較例 3、4、5 にくらべ感度、現像性、耐刷性共に優れ印刷版として適している。

特許出願人 富士写真フィルム株式会社

## 手 続 補 正 書

昭和 63 年 7 月 4 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和 62 年 7 月 4 日 第 168193 号

2. 発明の名称 感光性平版印刷版

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

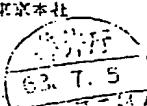
名 称(520)富士写真フィルム株式会社

代表者 大 西 實



連絡先 〒106 東京都港区西麻布 2丁目26番30号

富士写真フィルム株式会社 東京本社  
電話 (406) 2537



4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」  
の欄

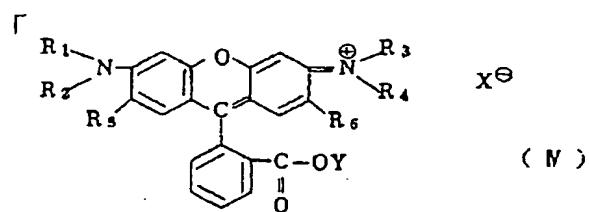
## 5. 補正の内容

(1) 第4頁1行～12行の  
「有機過酸化物と……組合せに於て、」  
を  
「有機カチオン性色素化合物の有機硝化  
化合物アニオン塩を用いることによつて、」  
に補正する。

(2) 第15頁1行  
「いられてる置換」を  
「いられている置換」  
に補正する。

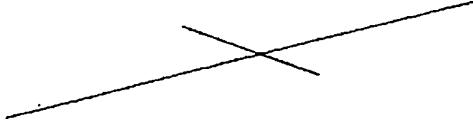
(3) 同頁1行の  
「記記」を  
「前記」  
に補正する。

(4) 第16頁3～5行の文を下記のとおり補正  
する。

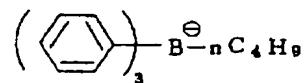
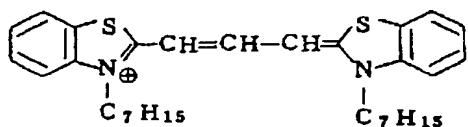


R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は、  
各々独立に水素原子、炭素数1～6のアルキル  
基、またはアリール基を表わし、X<sup>-</sup>は前記構  
造式(I)の硝化化合物アニオンを表わし、Y  
はアルキル基、アリール基、水素原子またはア  
ルカリ金属を表わす。」

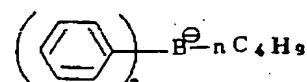
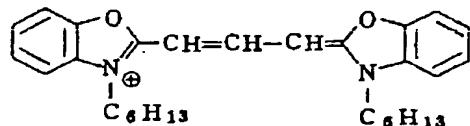
(5) 第17頁の化合物AとBの構造式を下記  
のとおり補正する。



〔1〕



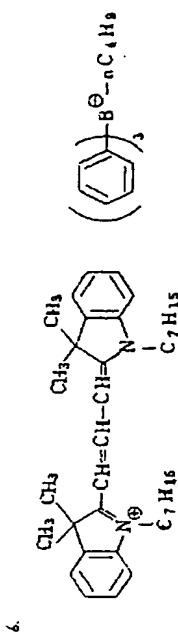
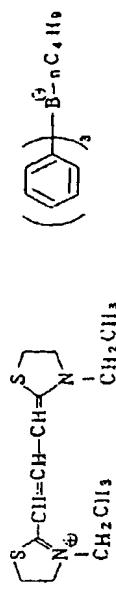
2



〕

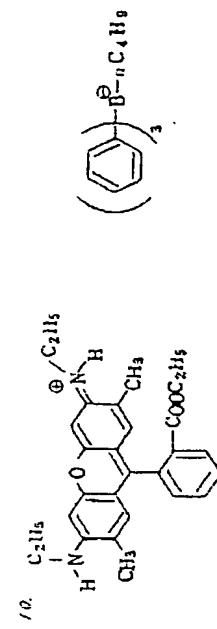
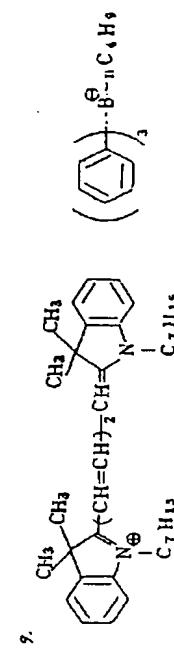
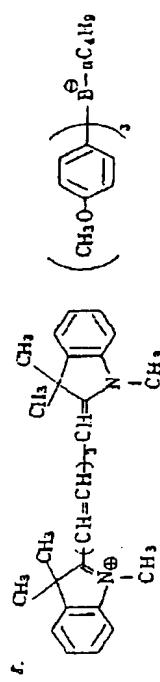
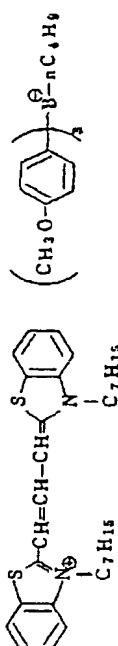
(6) 第 1 ページの化合物 6 と 7 の構造式を下記の通り補正する。

〔5.〕



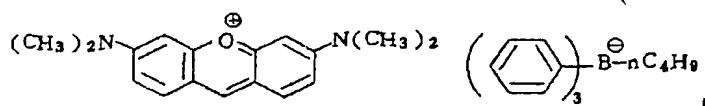
(7) 第 19 頁～第 20 頁の化合物 7 ～ 10 の構造式を次のとおり補正する。

〔7.〕



(8) 第 21 頁 1 行の前に下記の化合物 11 ～ 3 を挿入する。

〔8.〕



(9) 第 36 頁を添付の第 36 頁のとおり補正する。

(10) 第 37 頁 1 行目の

「実施例 3、4、5」を  
「実施例 5 ～ 7」

に補正する。

(11) 第 39 頁を添付の第 39 頁のとおり補正する。

以上

表 1		SC 40 フィルターパークのクリア度数(度)		
実施例 /	化合物 6 / 7	0. / 8	7. / 4	7. / 5
・ 2	化合物 6	0. / 8	7. / 5	
・ 3	化合物 6 / 10	0. / 8	9. / 5	
・ 4	化合物 6 / 3	0. / 8	9. / 5	
比較例 /	3',3'-カルボニルビス(アーチエナル アミノフタリジン)	0. / 9	4. / 0	
・ 2	化合物 6 の別途アニオンを I <sup>-</sup> で変換し た化合物	0. / 9	直達できず	

表 2

	ペイントー	SC40フィルター光でのクリア一枚数(枚)	現像性	耐刷力
実施例5	アリルメタアクリレート/メタアクリル酸共重合体 (共重合モル比80/20)	7.8	○	5万枚以上
6	アリルメタアクリレート/ベンジルメタアクリレート/メタアクリル酸共重合体 (共重合モル比60/20/20)	7.6	○	5万枚
7	アリルメタアクリレート/ヒドロキシエチルメタアクリレート/メタアクリル酸共重合体 (共重合モル比60/20/20)	7.8	○	5万枚
比較例3	メチルメタアクリレート/メタアクリル酸共重合体 (共重合モル比80/20)	4.0	○	2万枚